Ueber Irisin.

Ein Beitrag

zur

Kenntniss der Kohlehydrate der Irideen.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

THEODOR BLEZINGER

aus Hall in Württemberg.

Schw. Hall 1892.

Buchdruckerei von Emil Schwend.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0079

Ueber Irisin.

Ein Beitrag

zur

Kenntniss der Kohlehydrate der Irideen.

Inaugural-Dissertation

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

THEODOR BLEZINGER

aus Hall in Württemberg.

Schw. Hall 1892.

Buchdruckerei von Emil Schwend.

Seinen

Lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet.

O. Wallach hat durch die Untersuchung [1]) der in den Monaten Februar und März gesammelten, also noch ruhenden Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus (der gewöhnlichen Wasserlilie) das Vorhandensein eines dem Inulin nahestehenden Kohlehydrates, das aber durchaus nicht identisch mit demselben ist, konstatirt und dasselbe mit dem Namen Irisin belegt.

Dasselbe ist ein blendend weisses Pulver oder leicht zerreibliche, zusammengebackene Stücke.

Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop lässt sich zwar keine Krystallisation erkennen, die Substanz zeigt aber insofern eine bestimmte Gestalt, als die Theilchen aus mehr oder weniger grossen Kugeln gebildet erscheinen, die kettenförmig oder gruppenweise zusammengelagert sind. Es gelang aber nicht, Kugeln von der Grösse zu beobachten, wie sie z. B. aus den Inulin führenden Dahliaknollen leicht zu erhalten sind. Auch zeigten dieselben trotz der äusseren Aehnlichkeit keine Doppelbrechung, weder wenn die Kügelchen durch Fällung aus wässriger Lösung mit Alkohol, noch wenn sie in den Irisknollen selbst durch Einlegung von Pflanzentheilen in verdünnten Alkohol erzeugt wurden.

In Wasser ist es leicht löslich, mit wenig Wasser übergossen bildet es einen kleisterähnlichen Brei, der sich beim Erwärmen leicht löst, aber nicht beim Erkalten, sondern erst durch Alkoholzusatz wieder abgeschieden wird. Bei langsamem Verdunsten wässriger Lösungen hinterbleibt das Produkt in mehr oder weniger durchsichtigen, glasartig spröden, harten, schwer zu pulvernden, nicht hygroskopischen Massen, die sich in warmem Wasser leicht lösen. Durch Alkohol wird es wieder in Pulverform abgeschieden.

Aus der Elementaranalyse des bei 100 ° und 120 ° getrock-

---

[1]) Liebigs Annalen Band 234.

neten Irisins stellte O. Wallach die Molekularformel $6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O$ auf.

Bei der optischen Untersuchung erwiesen sich wässrige Lösungen des bei 100° getrockneten, ganz zuckerfreien Kohlehydrates als stark links drehend. Wallach fand im Wild'schen Apparat bei Natriumlicht:

1) für eine 10%ige Lösung:
$l = 100\ [\alpha]_D = -51{,}54°$,
2) für eine 10%ige Lösung:
$l = 200\ [\alpha]_D = -51{,}15°$,
3) für eine 5%ige Lösung:
$l = 200\ [\alpha]_D = -51{,}55°$,
4) für eine 2%ige Lösung:
$l = 200\ [\alpha]_D = -49{,}90°$.

Für Inulin ist die Drehung $[\alpha]_D = -37{,}27$.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich unter Aufschäumen und Gasentwicklung bei 207—209°.

Fehling'sche Lösung wird beim Kochen mit Irisin nicht reduzirt; dagegen findet sofort eine starke Reduktion statt, wenn das Irisin vor dem Hinzufügen der Fehling'schen Lösung mit Schwefelsäure erwärmt wurde, indem dadurch das Kohlehydrat sofort in Zucker übergeführt wird.

Diese Zuckerlösung tritt mit Hefe sofort in lebhafte Gährung, während das Kohlehydrat unter denselben Bedingungen keine Gährungserscheinungen zeigt.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Inulins und Irisins hat Wallach konstatirt, dass Irisin in Wasser von 22° mindestens viermal so leicht löslich ist als Inulin.

Obwohl nun dem Irisin eine hohe Verwandtschaft mit dem Inulin zukommt, so hat doch Wallach durch seine Untersuchungen dargethan, dass es mit demselben durchaus nicht identisch ist und sich von demselben hauptsächlich unterscheidet:

1) durch das grössere Drehungsvermögen,
2) durch den Umstand, dass es bisher trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, in Schnitten der Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus die für das Inulin so charakteristischen doppeltbrechenden Sphärokrystalle zu erzeugen,
3) durch die ungleich grössere Löslichkeit in Wasser.

Ebenso beweist Wallach, dass es sich von anderen bekannten Kohlehydraten dem Mitinulin (Dragendorff), der Synanthrose (Popp), dem Inuloid (Popp), dem Sinistrin (Schmiedeberg und andere) wesentlich unterscheidet und eine Identität ausgeschlossen ist.

Ein Jahr später haben A. Eckstrand und C. Johanson [1]) aus Phleum pratense auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung des Irisins ein Kohlehydrat isolirt und dasselbe Graminin genannt. Es zeigt gewisse Aehnlichkeiten mit Irisin, unterscheidet sich aber dadurch von ihm, dass es, obwohl die Löslichkeitsverhältnisse der beiden in kaltem Wasser ziemlich gleich sind, sich in warmem Wasser bedeutend schwieriger löst und ausserdem durch seinen hohen Schmelzpunkt, der erst bei 215° liegt.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger unterwarf ich die frischen, während der Blüthezeit der Pflanze gesammelten Wurzelstöcke der Iris Pseudacorus, ferner der Iris sibirica, einer bei uns selten wachsenden Iridee, und endlich der Iris florentina, sowohl florentiner wie auch veroneser Abstammung einer diesbezüglichen Untersuchung.

Die mit einem Reibeisen zerkleinerten Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus wurden nach den Angaben O. Wallachs folgendermassen behandelt:

1500 gr derselben wurden mit 2250 gr Wasser übergossen und zwei Tage bei Seite gestellt. Hierauf wurde die Flüssigkeit von der Masse abgepresst, filtrirt und bis zur alkalischen Reaktion mit basischem Bleiacetat versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, wieder filtrirt und durch das Filtrat zur Entfernung des darin gelösten Schwefelwasserstoffs einige Stunden ein Luftstrom gesaugt. Nunmehr wurde die farblose Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Alkohol versetzt bis zur Entstehung einer starken Trübung; hierauf wurde noch ein kleineres Volum Aether beigegeben, was die Abscheidung des Niederschlages wesentlich beschleunigte. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde er auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gut nachgewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Thonteller getrocknet und stellte so ein feines Pulver dar von rein weisser Farbe.

---

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 20. 33116.

Die Ausbeute betrug 75 gr, was einem Gehalte von 5% in den Wurzelstöcken entspricht; es enthalten demnach die Wurzelstöcke der blühenden Pflanze ebensoviel Irisin als diejenigen der noch ruhenden Pflanze, da Wallach ebenfalls ca. 5% Ausbeute erhalten hat.

Iris sibirica zeigte, auf eben dieselbe Weise behandelt wie oben angegeben, einen weit geringeren Gehalt an Irisin, die Ausbeute war jedoch eine hinlängliche, um die völlige Identität festzustellen.

Iris florentina, sowohl diejenige der florentiner als diejenige der veroneser Abstammung, zeigten nach demselben Verfahren absolut keinen Gehalt an Irisin; es entstand mit Alkohol und Aether keine Fällung, dagegen enthielt die Lösung reichliche Mengen von Zucker.

Es ist damit die auffallende Erscheinung festgestellt, dass die bei uns wachsenden Irideen Irisin enthalten, die in Italien wachsenden dagegen nicht.

Die Auspressungen der italienischen Iriswurzelstöcke waren schmutzig milchweiss und zeigten nach kurzer Zeit eine starke Abscheidung von Stärke, die sich mit Jod bläute. Durch Schlämmen reinigte ich dieselbe.

Ich untersuchte nun auch die schmutzig graubraunen Filterrückstände der Auspressungen der Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus und fand auch hierin Stärkekörner, die sich mit Jod bläuten; freilich war der Gehalt an Stärke in diesen Iriswurzelstöcken ein bedeutend geringerer im Vergleich zu den Stärkemassen in den Wurzelstöcken der Iris florentina und war es mir auch nicht möglich, die Stärke der Iris Pseudacorus in der Reinheit darzustellen, wie dies bei derjenigen von Iris florentina der Fall war, da sie durch Schlämmen sich von den anhaftenden Verunreinigungen nicht trennen liess.

Die mikroskopische Untersuchung beider Stärkearten ergab eine grosse Aehnlichkeit derselben.

Es sind theils kleine Körner von rundlicher oder ovaler Form, theils grössere Körner von länglicher Form. Beide zeigen mehr oder weniger deutliche Schichtung; hauptsächlich die grossen sind stark excentrisch gebaut; die Kernspalte zeigt meistens die Form eines Sternes. Vielfach finden sich in der Stärke von Iris florentina Zwillinge und Drillinge, ausserdem häufig Körner mit

Abplattung, herrührend von der Abspringung; bei der Stärke von Iris Pseudacorus sind letztere Erscheinungen seltener.

Auch in Bezug auf die Grösse zeigen sie vollkommene Uebereinstimmung, die kleineren rundlichen haben einen Durchmesser von 0,001—0,002 mm, die grösseren länglichen zeigen eine Breite von 0,006 mm und eine Länge von 0,018 mm; bei längerem Liegen in Wasser quellen sie auf und erscheinen an den Wandungen rissig.

Auf die Uebergangserscheinungen dieser Stärke in Zucker werde ich später zu sprechen kommen.

Die alkoholischen Filtrate aus den nach obiger Weise behandelten Auszügen der Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus und Iris florentina wurden durch Destillation von Alkohol und Aether befreit und dann durch Behandeln mit überhitzten Wasserdämpfen von der aus der Bleifällung herrührenden Essigsäure befreit und bis zur Syrupdicke eingedampft. Mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat erschienen schon nach kurzer Zeit die charakteristischen gelben Nadeln der Osazone. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigten sie den mit dem Phenylglucosazon übereinstimmenden Schmelzpunkt 204°.

Diese beiden syrupdicken Eindampfungsrückstände waren von brauner Farbe und schmeckten süss.

Durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Methylalkohol und Ueberschichten mit wasserfreiem Aether und Stehenlassen gelang es nicht, den Zucker krystallisirt zu erhalten.

Das auf oben beschriebene Weise gewonnene Irisin wurde durch wiederholtes Auflösen und Umfällen mit Alkohol und etwas Aether gereinigt und so ein aschefreies Präparat erhalten.

An der Luft hält es sich unverändert.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt weder die charakteristische Form der Stärke, noch eine Krystallisation; die Theilchen können als rundliche Gebilde bezeichnet werden, die regellos oder in Gruppen zusammengelagert umherliegen.

In Wasser ist es leicht löslich, mit wenig Wasser bildet es einen kleisterähnlichen Brei, der bei langsamem Verdunsten als spröde, glasartige Masse hinterbleibt und in warmem Wasser wieder leicht löslich ist.

In allen Reaktionen zeigte es sich übereinstimmend mit den Angaben Wallachs.

Durch Fehling'sche Lösung wurde es auch beim Kochen nicht reduzirt, wohl aber sofort, wenn es zuvor mit Säure gekocht wurde, indem es dadurch sehr schnell in Zucker übergeführt wird.

Jod bringt mit dem Irisin keine Färbung hervor.

In starker Jodwasserstoffsäure löst es sich leicht auf, beim Erwärmen tritt eine lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von Joddämpfen; in Natronlauge gegossen, schied sich Jodoform ab.

In konzentrirter Salzsäure (spez. Gew. 1,12) löst es sich leicht auf, bräunt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zersetzung und Ausscheidung von Huminsubstanzen.

In Natronlauge löst es sich leicht auf; in wässriger Lösung dagegen wird es selbst durch Barythydrat gefällt; dieser Niederschlag löst sich indessen bei weiterem Wasserzusatz leicht wieder auf.

Die weitere Untersuchung des Irisins ergab folgende Resultate:

Das lufttrockene Irisin verlor beim Trocknen bei 100° im Glycerinbade unter Durchleiten eines trockenen Wasserstoffstromes 14,16% Wasser; bei Steigerung der Temperatur auf 120° tritt kein weiterer Wasserverlust ein.

Beim Liegen an der Luft nimmt dieses so getrocknete Irisin genau dieselbe Wassermenge wieder auf. Es kann diese Wasseraufnahme leicht beobachtet werden, indem das bei 120° getrocknete Irisin auf der Wage schon nach sehr kurzer Zeit eine merkliche Gewichtszunahme erfährt.

Wallach giebt den Wasserverlust bei 100° getrocknet mit 10,66% an.

Die Elementaranalyse des bei 120° getrockneten Irisins ergab

Berechnet:	Gefunden:	
für $6\,C_6H_{10}O_5 + 1\,H_2O$	I	II
C = 43,63	C 43,45	43,55
H = 6,28	H 6,60	6,4
O = 50,09	O —	—

Dieselbe ergab daher ebenfalls übereinstimmende Resultate, wie auch die optische Untersuchung.

Ich fand im Lippich'schen Halbschattenapparat im Natriumlicht:

1) für eine 10%ige wässrige Lösung:
spezif. Gew. 1,0415, t = 19°, l = 200 mm
$\alpha = -10{,}80°$,
demnach $[\alpha]_D = -51{,}84°$,
2) für eine 5%ige Lösung:
spezif. Gew. 1,0218, t = 19°, l = 200 mm
$\alpha = -5{,}25°$,
demnach $[\alpha]_D = -51{,}38°$,
3) für eine 1%ige Lösung:
spezif. Gew. 1,006, t = 19°, l = 200 mm
$\alpha = -0{,}983°$,
demnach $[\alpha]_D = -48{,}86°$.

Irisin mit Schwefelsäure in Zucker übergeführt, die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat ausgefällt, filtrirt und eingedampft, lieferte einen hellgelben Syrup von sehr süssem Geschmack.

Der Syrup, möglichst von Wasser befreit und in heissen Methylalkohol gegossen, scheidet sich erst in Flocken aus, geht aber nach einigem Stehen wieder in syrupförmige Tröpfchen über.

Versuche, denselben in krystallisirtem Zustande zu erhalten, dadurch, dass ich denselben in wasserfreiem Methylalkohol löste, die Lösung vorsichtig mit wasserfreiem Aether überschichtete und längere Zeit stehen liess, gelangen nicht.

Auch öftere Wiederholungen dieser Manipulationen mit demselben Zucker blieben resultatlos.

Eine wässrige concentrirte Lösung des Syrups wurde mit concentrirter Kalkhydratlösung versetzt und während acht Tagen zur Krystallisation bei Winterkälte stehen gelassen; da aber keine Krystallisation eingetreten war, fügte ich Alkohol hinzu. Nach einigen Tagen war eine geringe Abscheidung eingetreten, die unter dem Mikroskop eine deutliche Krystallisation einer Zucker-Kalkverbindung in octaedrischen Krystallen erkennen liess; doch gelang es nicht, grössere Mengen davon zu erhalten; bei weiterem Alkoholzusatz schied sich die Zucker-Kalkverbindung in fein suspendirter Form ab. Das Filtrat hievon sowohl als der Rückstand zeigten nach Verjagung des Alkohols und nach Ausfällung des Kalkes mittelst eines Kohlensäurestromes auf dem Wasserbade bei der optischen Untersuchung Linksdrehung.

Die optische Untersuchung einer 10%igen Irisinlösung zeigte nach der Hydrolysirung mit Salzsäure folgende Drehung:

spezif. Gew. 1,0366, t = 19°, l = 200 mm

$\alpha = -12{,}50°$,

demnach $[\alpha]_D = -60{,}28°$.

Eine Acetylirung des Irisins gelang nicht, da hiebei stets zu weit gehende Zersetzungen vor sich gingen.

Eine wässrige Lösung mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, lieferte am Schlusse der Destillation eine sehr geringe Menge Furfurol, dessen Anwesenheit durch die purpurrothe Farbe bei Einwirkung von essigsaurem Anilin nachgewiesen wurde.

Wallach erhielt aus dem Irisin durch Behandeln mit einer Salzsäure von spezif. Gewicht 1,12 eine organische Säure, die in ausgezeichneter Weise die unter den von Tollens angegebenen Bedingungen die Jodoformreaktion zeigt; er schloss daraus, dass es Laevulinsäure sei.

Ich habe nun eine entsprechende Menge Säure isolirt und deren Silbersatz zur Analyse verwendet.

0,032 gr dieses Salzes lieferten im Porzellantiegel verbrannt 0,0155 gr Silber.

Dieses Resultat entspricht genau der angesetzten Gleichung:

$C_5 H_7 O_3 Ag : Ag$

$223 : 108$

wie $0{,}032 : 0{,}0155 =$

48,43% Silber.

Eine 10%ige Lösung des nicht wasserfreien Irisins wurde

1) mit Normal Salzsäure
2) mit Normal Schwefelsäure

hydrolysirt. Beide Lösungen wurden während zwanzig Minuten auf dem Wasserbad gehalten, neutralisirt und auf eine 5%ige Lösung eingestellt. Die Polarisation der beiden Zuckerlösungen lieferte bedeutend differirende Zahlen, indem ich bei der ersten eine Drehung von $\alpha = -11{,}15°$, bei der zweiten dagegen eine solche von nur $\alpha = -8{,}00°$; es war demnach bei der Hydrolysirung mit Schwefelsäure eine theilweise Zersetzung des Zuckers vor sich gegangen, was auch quantitative Bestimmungen mit Fehling'scher Lösung bestätigten.

Es erschien mir daher zweckdienlicher, mich stets zur Hydrolysirung des Irisins der Salzsäure zu bedienen.

Wallach schloss aus der stärkeren Linksdrehung, die der Zucker im Verhältnis zu Irisin zeigte, dass er wesentlich aus Laevulose bestehe.

Meine Aufgabe war es nun ferner festzustellen, ob bei der Hydrolysirung des Irisins nur ein einheitlicher Zucker entsteht, oder ob eventuell ein zusammengesetzter vorliegt; zu diesem Behufe habe ich folgende Untersuchungen vorgenommen.

1 gr Irisin mit Salzsäure hydrolysirt und neutralisirt, gaben mit 2 gr salzsaurem Phenylhydrazin und 3 gr Natriumacetat versetzt, auf dem Wasserbade schon nach kurzer Zeit das charakteristische Osazon, das sich in gelben Nadeln ausschied; nach Verlauf einer Stunde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, ergab sich ein Schmelzpunkt, der bei 204° lag, stimmt also mit demjenigen des Phenylglucosazons überein.

Versuche über die Dauer der Hydrolysirung mit Salzsäure in der Weise angestellt, dass der Reaktionsflüssigkeit von Minute zu Minute so lange Proben entnommen und diese mit Alkohol und etwas Aether versetzt wurden, bis keine Ausscheidung des Irisins mehr erfolgte, hatten gelehrt, dass schon nach zehn Minuten die Ueberführung in Zucker eine vollständige war.

Zur Feststellung des Reduktionswerthes des Zuckers wurden zwei verschiedene Lösungen hergestellt: je ein Gramm des wasserfreien Irisins wurde in Wasser gelöst und nun beide Lösungen mit Normal Salzsäure hydrolysirt. Die eine Lösung wurde nur zehn Minuten, die andere dagegen zwanzig Minuten auf dem Wasserbade gelassen; beide wurden nun neutralisirt und auf 100 CCm eingestellt. Nach der Allihn'schen Methode erhielt ich folgende Resultate:

I. Lösung: 10 Minuten mit Salzsäure:

20 CCm Zuckerlösung { 1) = 0,369 Cu
2) = 0,368 Cu.

II. Lösung: 20 Minuten mit Salzsäure:

20 CCm Zuckerlösung { 1) = 0,3685 Cu
2) = 0,3680 Cu.

Die Reduktionswerthe waren sich also ziemlich gleich geblieben.

Der Reduktionswerth der Laevulose ist wie folgt festgestellt:

0,5 gr Laevulose in 1%iger Lösung = 97,2 CCm Fehling'scher Lösung. Diese 97,2 CCm entsprechen daher 48,6 CCm der Kupfersulfatlösung. Ein Liter der letzteren enthält 69,28 Cu SO_4 + 5 H_2 O und in diesen wiederum sind 17,63 gr metallisches Kupfer enthalten, daher in 48,60 CCm dieser Kupfersulfatlösung 0,857 gr Kupfer.

Daher 0,5 gr Laevulose = 0,857 gr Cu.

Aus der Elementaranalyse des Irisin geht nun für dasselbe die Molekularformel:

$$6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O \text{ hervor.}$$

Da nun bei der Hydrolysirung diese $6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O$ übergehen in $6\ C_6\ H_{12}\ O_6$, so ist nach folgender Gleichung:

$$6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O = 6\ C_6\ H_{12}\ O_6$$

somit $990 = 1080$

daher $1 \text{ gr} = 1{,}090 \text{ gr.}$

Es enthält hiernach diese 1%ige Irisinlösung nach ihrer Hydrolysirung 1,090 Zucker.

Wenn nun in 100 CC 1,090 Zucker enthalten sind, so enthalten 20 CCm 0,218 gr Zucker.

0,218 gr Laevulose entsprechen nach ihrem oben angegebenen Reduktionswerthe 0,373 Cu.

Gefunden wurde nach Allihn 0,369 Cu.

Es erhält hiedurch die obige Annahme der Molekularformel des Irisins als $6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O$ eine wesentliche Bestätigung.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Irisin.

Mit Hinweis auf die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf die Zuckerarten, Kohlehydrate überhaupt, welche sich, je nachdem sie Zuckersäure, Schleimsäure oder Weinsäure, Traubensäure, Ameisensäure u. s. w. bilden, unterscheiden, wurden in dieser Richtung folgende Versuche gemacht.

Zur Bildung von Schleimsäure wurden 5 gr Irisin mit 60 CCm Salpetersäure von spezif. Gew. 1,15 versetzt. Die Einwirkung der Salpetersäure soll nach Tollens in einem Becherglas von 5,7 cm

Durchmesser vorgenommen werden; die Höhe der Flüssigkeitssäule darf nie über 2,5 cm betragen. Dieses wurde nun auf das Dampfbad gebracht und dort mit einem entsprechenden Rührapparat in Verbindung gesetzt. Ich liess nun auf $^1/_3$ eindampfen und über Nacht stehen; es schied sich jedoch keine Schleimsäure ab; nach weiter fortgesetzter Eindampfung schieden sich nach einiger Zeit lange Krystallnadeln aus, die sich als Oxalsäure erwiesen.

Zur Bildung von Zuckersäure wurden 5 gr Irisin mit 30 CCm Salpetersäure von demselben spezifischen Gewichte im Wasserbade bis annähernd zur vollkommenen Beseitigung der Salpetersäure verdampft, hierauf mit etwas Wasser verdünnt, mit festem Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemacht und dann mit concentrirter Essigsäure versetzt. Auch nach längerem Stehen fiel kein saures zuckersaures Kalium aus.

Schleimsäure entsteht bei Gegenwart der Galactosegruppe, Zuckersäure bei Gegenwart von Dextrosegruppen. Da nun keine der beiden Säuren nachgewiesen werden konnte, so ist es erwiesen, dass auch weder Dextrose- noch Galactosegruppen vorlagen.

Eine dritte Oxydation von 5 gr Irisin wurde ebenfalls vorgenommen und dieselbe nach verschieden langer Einwirkung unterbrochen; nach 20 Minuten wurde die erste Probe entnommen, nach 40 Minuten die zweite und der Rest vollends zur Syrupdicke eingedampft. Die ersten beiden Entnahmen wurden im Fraktionskölbchen der Destillation unterworfen, um im Destillate etwa vorhandene Ameisensäure nachzuweisen; dieselbe war jedoch nicht anwesend; wohl aber gelang es in der zweiten Entnahme nach Ausfällung der Oxalsäure mit Chlorcalcium die Anwesenheit von Weinsäure mit alkoholischer Kaliumacetatlösung als saures weinsaures Kalium zu konstatiren.

Der Nachweis von Traubensäure gelang nicht.

Die bestehende Thatsache, dass Salzsäure bei längerer Einwirkung die Laevulose zu zerstören im Stande ist, während sie andere Zucker, z. B. die Dextrose, noch nicht zerstört, wurde ferner zu folgendem Versuche benützt:

Eine 5%ige Irisinlösung wurde nach Ueberführung in Zucker mit Salzsäure auf eine 2,5%ige Lösung eingestellt; hievon wurden 20 CCm mit 12 CCm einer sechsfach Normal-Salzsäure drei Stunden

auf dem Wasserbade erhitzt; es erfolgte eine ziemlich reichliche Abscheidung von Huminsubstanzen; hierauf wurde mit sechsfach Normalkalilauge neutralisirt und auf 50 CCm eingestellt. Das Filtrat zeigte keine Drehung mehr im Polarisationsapparate, auf Platinblech konnte kein Caramelgeruch mehr wahrgenommen werden und Fehling'sche Lösung wurde nicht mehr reduzirt.

Der Zucker war also vollständig zerstört.

In ausgezeichneter Weise reagirte der Zucker mit der Resorcinlösung (0,5 gr Resorcin auf 30 CCm Wasser und 30 CCm Salzsäure von spezif. Gew. 1,19), indem beim Kochen die für Laevulose so charakteristische feuerrothe Farbe entstand.

Die Orcinreaktion auf Pensosen erhielt ich nicht.

Da durch Salzsäure die Zerstörung des Zuckers eine vollständige war und die Anwesenheit anderer Zuckergruppen nicht konstatirt werden konnte, ausserdem der Reduktionswerth des Zuckers mit Fehling'scher Lösung mit demjenigen der Laevulose ziemlich genau übereinstimmt und die Resorcinreaktion so charakteristisch hervortrat, steht der Annahme, dass der aus dem Irisin gebildete Zucker nur aus Laevulose bestehe, nichts entgegen.

Um aus dem Zucker zu dem sechswerthigen Alkohol zu gelangen, wurden 50 CCm einer 5%igen Zuckerlösung mit Natriumamalgam anhaltend geschüttelt, unter zeitweiligem Zusatze von Salzsäure, um eine schädliche Einwirkung der sich bildenden Natronlauge auf den Zucker zu verhüten. Die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Fehling'scher Lösung absolut nicht mehr reduzirt wurde, was nach etwa sechsstündigem Schütteln der Fall war. Nun wurde die Lösung in heissen absoluten Alkohol gegossen, um das Natriumchlorid zu entfernen, während eventuell gebildeter sechswerthiger Alkohol in Lösung bleibt. Die Entfernung des Chlornatriums gelang aber erst vollständig, nachdem die Lösung wiederholt eingedampft und mit heissem absolutem Alkohol der sechswerthige Alkohol aufgenommen wurde.

Ich erhielt so ein schön weisses, nicht krystallinisches Produkt. Dasselbe wurde, in Wasser gelöst, der Krystallisation unterworfen und es entstanden so schöne nadelförmige Prismen von stark süssem Geschmack. Optisch waren sie inaktiv; Fehling'sche Lösung wurde auch nach längerem Kochen nicht reduzirt;

Verunreinigung durch Zucker war also nicht vorhanden; mit Salpetersäure oxydirt entstand dagegen sofort wieder Reduktion der Fehling'schen Lösung.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet: auf $C_6 H_{14} O_6$	Gefunden:
C = 39,6	C = 39,42
H = 7,69	H = 7,8
	O

Das durch Reduktion mit Natriumamalgam aus dem Zucker erhaltene Produkt ist also Mannit.

Es reihte sich noch folgende Arbeit nach dem Vorgange E. Fischers an:

5 gr Irisin wurden mit Salzsäure hydrolisirt, neutralisiert und mit einer Lösung von 10 gr salzsaurem Phenylhydrazin und 20 gr Natriumacetat in Phenylglucosazon übergeführt; das fein zerriebene Glucosazon wurde mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, wobei es zum Theil als Hydrochlorat in Lösung geht; die Lösung ist dunkelroth gefärbt. Man erhitzt es nun auf 40°, lässt es aber nur eine Minute lang auf dieser Temperatur und bringt es sofort wieder auf 25° zurück; hiebei geht die dunkelrothe Farbe in eine dunkelbraune über. Beim Abkühlen der Lösung auf 25° scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin aus; man filtrirt hievon durch ein Asbestfilter ab und erhält in der Lösung neben Salzsäure das Glucoson, den Ketonaldehyd von der Formel

$$CH_2 OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO \cdot C \, O \, H.$$

Die Salzsäure wird nun verjagt und der Rückstand, in dem das Oson sich befindet, mit Wasser in Lösung gebracht; ein Zusatz von einer entsprechenden Phenylhydrazinlösung verursachte sofortige Entstehung der charakteristischen Fällung des Osazons. Ebenso gelang es mir durch Reduktion dieses Osons mit Zink und Essigsäure die Ketose wieder zu erhalten, indem das Filtrat die Polarisationsebene nach links drehte, mit Phenylhydrazin das Osazon wieder entstand und auch Fehling'sche Lösung beim Kochen reduzirt wurde.

Wie oben erwähnt, enthalten die Rhizome von Iris florentina reichlich Stärke. Die Rhizome von Iris Pseudacorus enthalten

neben Irisin, dem der Inulingruppe angehörigen Kohlehydrate, ebenfalls Stärke. Die Frage, ob eventuelle Beziehungen dieser Stärke zu Irisin vorhanden seien, mussten noch Versuche hervorrufen, die beabsichtigten, die Veränderungen der Irisstärke durch Säuren und diastatische Fermente kennen zu lernen.

Stärke von Iris florentina wurde im Lintner'schen Fläschchen acht Stunden lang im Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich der Inhalt in eine überstehende klare Flüssigkeit und eine am Boden sitzende gequollene Masse getrennt.

Die obenstehende Flüssigkeit filtrirt, reduzirte Fehling'sche Lösung nicht und war optisch inaktiv, nach kurzem Kochen mit Säure erfolgte Reduktion der Fehling'schen Lösung. Wurde diese klare Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, so entstand ein weisser flockiger Niederschlag, der, abfiltrirt und auf eine Thonplatte gebracht, zu einer tragantähnlichen Masse zusammensinterte. Diese Masse war selbst bei längerem Kochen in Wasser unlöslich.

Derjenige Theil der Stärke im Lintner'schen Fläschchen, der bei 100° nicht in Lösung gegangen war, wurde in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wurde in demselben Fläschchen im Glycerinbade nochmals acht Stunden bei 120° gekocht; hierbei war wieder ein Teil der Stärke in Lösung gegangen, verhielt sich aber ebenso optisch inaktiv und wurde durch Fehling'sche Lösung erst nach vorhergehendem Kochen mit Säure reduzirt. Der andere Theil wurde mit aktiver Diastase bei 55° im Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit färbte Jod nicht mehr blau, sondern schmutzig grün. Nach drei Stunden lang fortgesetzter Einwirkung rief Jod keine Färbung mehr hervor, das Filtrat reduzirte leicht Fehling'sche Lösung beim Kochen und war optisch rechts drehend.

Ein weiterer Theil der Stärke von Iris florentina wurde mit etwas Salzsäure gekocht; nach einiger Zeit verschwand auch hier die Blaufärbung mit Jod, ging in Bordeauxroth über (Dextrinreaktion), bis nach kurzem auch diese verschwand und Jod hierin keine Färbung mehr hervorbrachte. Das Filtrat reduzirte leicht Fehling'sche Lösung beim Kochen und war optisch rechtsdrehend.

Die Stärke von Iris Pseudacorus konnte wegen Mangel an Material nicht in derselben Weise behandelt werden; ich verwendete das vorhandene ziemlich unreine Material, um es mit Salzsäure

zu behandeln; die Reaktionen mit Jod verliefen ähnlich wie bei der Stärke von Iris florentina. Der gebildete Zucker reduzirte leicht Fehling'sche Lösung beim Kochen und war ebenfalls optisch rechtsdrehend.

Alle diese aus den Stärkearten hergestellten Zuckerlösungen zeigten also im Polarisationsapparat Rechtsdrehung, die aus Irisin durch Hydrolisirung hergestellte Zuckerlösung dagegen Linksdrehung.

Aus den oben angeführten Untersuchungen lassen sich daher folgende Thatsachen feststellen:

1) Die Wurzelstöcke der bei uns wachsenden Vertreter der Irideen, hauptsächlich aber Iris Pseudacorus und Iris sibirica enthalten Irisin, während dagegen die in Italien wachsenden Wurzelstöcke der Iris florentina kein Irisin enthalten.

2) Die Wurzelstöcke von Iris Pseudacorus enthalten sowohl während der Blüthezeit der Pflanze als in ruhendem Zustand eine gleich grosse Menge Irisin; neben Irisin enthalten sie noch Stärke.

3) Irisin ist ein der Inulingruppe angehöriges Kohlehydrat, welchem die Molekularformel $6\ C_6\ H_{10}\ O_5 + 1\ H_2\ O$ zukommt, bewiesen durch die Elementaranalyse und vor Allem durch seinen Reduktionswerth gegen Fehling'sche Lösung.

4) Das Irisin liefert bei der Hydrolysirung Laevulose; es schliesst demnach ausschliesslich Laevulosegruppen im Molekül ein.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger durchgeführt. Ich fühle mich veranlasst, meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, meinen ehrerbietigsten Dank für die mir hiebei bereitwilligst gewährte Unterstützung auszusprechen.

Ferner verdanke ich meinem Onkel, Herrn Apotheker Blezinger in Crailsheim, die Zusendung der Wurzelstöcke von Iris sibirica, die am Fusse des Burgbergs, OA. Crailsheim, in ziemlicher Anzahl sich vorfindet; ebenso verdanke ich Herrn Apotheker Janssen in Florenz die Zusendung frisch ausgegrabener Wurzelstöcke von Iris florentina, wie auch die Herren Caesar & Loretz in Halle a. S. die Güte hatten, mir frische Wurzelstöcke von Iris florentina, veroneser und florentiner Abstammung, zu besorgen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesen Herren hiefür meinen verbindlichsten Dank zu sagen.